

たん白質汚れの洗浄に関する研究 ——コーヒー汚れの洗浄について——

皆川 基・石井 恭子

Removal of Proteins from Fabrics by protease. Washing of Cotton Fabrics Soiled with Coffee

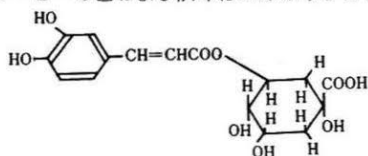
MOTOI MINAGAWA, AND KYOKO ISHII

序 論

コーヒーは熱帯産茜草(あかねそう)科ココア属の植物の種子を200~250℃(20~50分間)煎って粉にひいたものであり、アラビヤ種(全体の90%もしめる)、ロブスタ種、リベリカ種などその種類も多いが、好みに応じて適度に配合して用いられている。

コーヒー豆には通常たん白質(14.1%),脂質(13.9%),繊維質(18.1%),水溶物(39.9%)や、タンニン(4.6%),無機質(4.7%),カフェイン(1.2%),糖分(1.1%)などの多くの成分が含まれている¹⁾

コーヒータンニン(Coffee tannin)の主成分は水に易溶のクロロゲン酸などのポリフェノール類で複雑な構造を有し、コーヒーの色および渋味はこのポリフェノール



(Chlorogenic acid: $C_{16}H_{18}O_9=354$)

類の酸化重合物やメラノイジン色素などによるものとされている²⁾

したがって衣類のコーヒー汚れにおいてはコーヒータンニンと熱によって化学的ならびに物理的に変性されたコーヒーたん白質と牛乳たん白質を含むきわめて複雑なたん白質汚れとなる。

そこで本研究においては南米産Brazil Santos および英領アラビア産Mocha-mattari などの2種のコーヒー豆を用い、コーヒー粉から抽出した標準的なコーヒー液を調製して、コーヒー/糖/牛乳混合汚染布を作製し、繊維上のたん白質汚れの汚染状態を電子顕微鏡下で観察し、さらにコーヒータンニンおよび五倍子タンニンによるたん白質の化学的変性や、熱によるたん白質の物理的変性などが洗浄効果におよぼす影響について検討した。

材 料

汚染布材料としては常法によって仕上げ糊抜きを施した洗浄力試験用標準木綿布を使用した。

コーヒー豆は酸味少なく中性で苦味を持ちタンニン質を特に多く含有するBrazil Santos (南米産)と、温雅な酸味と特有の香気のあるMocha-mattari (英領アラビア産)との代表的なアラビヤ種コーヒーを使用した。

洗剤溶液は下記の組成成分のモデル洗剤の0.2%溶液を使用した。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ (LAS)	20%
トリポリリン酸ソーダ(STPP)	30%
メタケイ酸ソーダ	5%
C M C	1%
E D T A	2%
硫酸ソーダ	42%

プロテアーゼとしてはBacillus subtilisin Carlsberg およびAmylosacchariticus を産生菌とする基質特異性の異なる2種のアルカリ性プロテアーゼ(AおよびB)を使用した。

実験方法

I コーヒー汚染布の作製法³⁾

コーヒー粉12gを熱水150mlで7分間抽出したのち濾過し、抽出液に砂糖10gと牛乳(市販M社ホモジナイズド牛乳)10mlを加えてよく混合したものを汚染液とした。

試 布: 標準木綿布 10×15cm²

汚 染 液: 200ml当り10枚

汚染時間: 5分間(30秒毎に反転)

汚染温度: 40±2℃

上記の条件で試布を浸せき汚染してマングルにより10

0%前後に絞り上げて均一に汚染したのち、室内に直射日光を避けて風乾し、0～5℃の冷暗所に貯蔵する。調製後少なくとも7日以上経過したものをコーヒー／糖／牛乳混合汚染布として使用し、5×10cm²に裁断して実験に供した。

また、同一条件下でコーヒー抽出液およびコーヒー抽出液に10gの砂糖を添加した汚染液でそれぞれコーヒー単独汚染布およびコーヒー／糖汚染布を作製し実験に供した。

II 牛乳汚染布の作製法⁴⁾

市販M社のホモジナイズド牛乳を蒸留水で $\frac{1}{2}$ に希釈し、下記の条件で試布を浸せき汚染してマンガリにより100%前後に絞り上げて均一に汚染したのち、室内に直射日光を避けて風乾し、0～5℃の冷暗所に貯蔵する。

試 布：標準木綿布 10×15cm²

汚 染 液：200ml当り 10枚

汚染時間：5分間 (30秒毎に反転)

汚染温度：10±2℃

調製後少なくとも7日以上経過したものを汚染布として使用し、5×10cm²に裁断して実験に供した。

なお熱変性牛乳汚染布はSteam Sterilizers, Kochを用い、牛乳汚染布を100℃、30分間熱処理して作製した。

III 洗浄方法

SJK Laundry Tester を用い、下記の条件で洗浄およびすすぎを行なった。

(洗浄条件)

汚 染 布：5×10cm²

洗 浄 液：100ml

回 転 数：42±1 rpm

スチールボール：10個

洗浄時間：30分間

洗浄温度：40±2℃

(すすぎ条件)

汚 染 布：5×10cm²

蒸 留 水：100ml

回 転 数：42±1 rpm

スチールボール：10個

すすぎ時間：5分間

すすぎ温度：40±2℃

すすぎ終わった布は室内に直射日光を避けて風乾する。

IV 銅-Folin 試薬によるたん白質の定量法：既報⁶⁾

V たん白質汚れの洗浄効率：既報⁶⁾

VI プロテアーゼの力価測定法⁷⁾

プロテアーゼ力価の測定はAnson-荻原変法 (Casein-Folin 呈色B法) に準じて行なった。

VII タンニン酸の定量法⁸⁾

Löwenthal氏法により、まず試料中の全酸化性物質(タンニン酸、グルコシドおよびその他の酸化性物質など)量をIndigo Carmine 溶液を指示薬として、0.1N過マンガン酸カリウム液で滴定してその消費量 (a ml) を求め、一方同量の3%ゼラチン溶液および食塩飽和硫酸液を試料に混合して振盪し、沈でん物を汙過し、Indigo Carmine 溶液を指示薬としてタンニン酸以外の酸化性物質を0.1N過マンガン酸カリウム液で滴定してその消費量 (b ml) を求め、その滴定量の差 (a-b ml) からタンニン酸を定量した。なお0.1N過マンガン酸カリウム液1mlは4.157mgのタンニン酸に相当する。

VIII レプリカ試料の作製法⁹⁾

繊維をオスミウム酸またはエチルアルコール・ホルマリン混液で処理し、その表面に完全重合させたエチルメタクリレートのフィルムを約100℃、2～3kg/cm²の圧力で圧着すると、フィルム面に繊維の表面構造を転写することができるので、常法によりカーボンを蒸着し、さらにクロムシャドウを施したのち、フィルムをアセトンで溶解して電子顕微鏡試料とした。

実験結果およびその考察

I コーヒー汚染布の性状について

まず規定条件下で調製されたコーヒー汚染液を用いて作製したコーヒー単独汚染布、コーヒー／糖汚染布およびコーヒー／糖／牛乳混合汚染布の繊維表面の状態をレプリカ試料により電子顕微鏡下で観察すると、Plate 1のごとく、汚染前の木綿布においては精練によって木綿繊維の一次構造が除かれたマイクロフィブリル構造と繊維軸方向に一定の斜角をもって配向した二次層のフィブリル層構造とが明瞭に認められるが、蒸留水によるコーヒー豆の熱抽出液を用いたコーヒー単独汚染布においては木綿繊維特有のマイクロフィブリル構造とフィブリル層構造が被覆されてかなり消失し、比較的起伏の少ない汚染状態を示し、コーヒー／糖汚染布においてはさらに均一な汚染状態を示す傾向が認められる。

またタンニン含量の多いブラジルコーヒーと酸味の強いモカコーヒーの2種類のコーヒー豆を用いたコーヒー

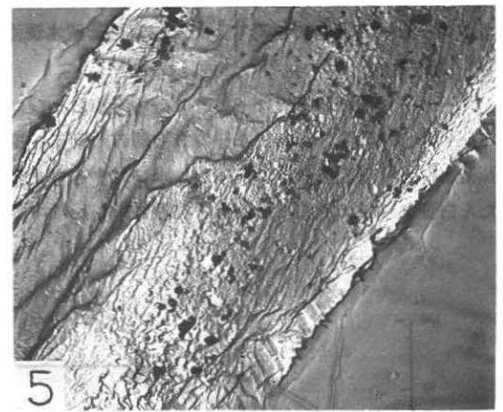
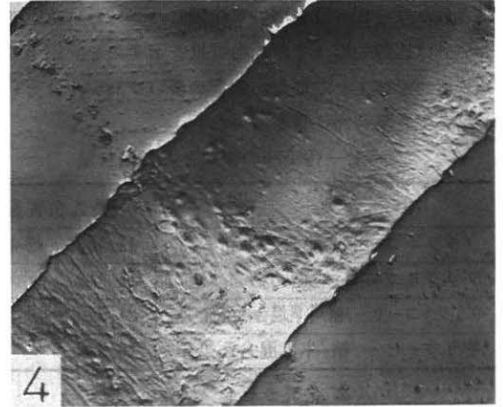
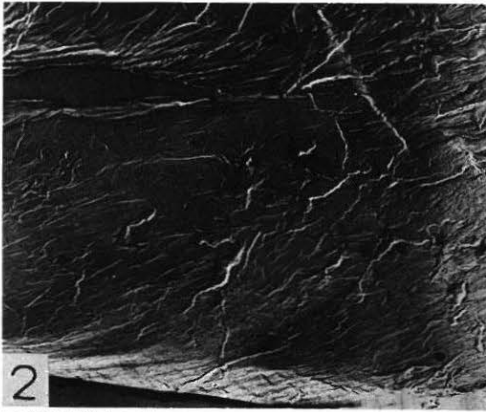
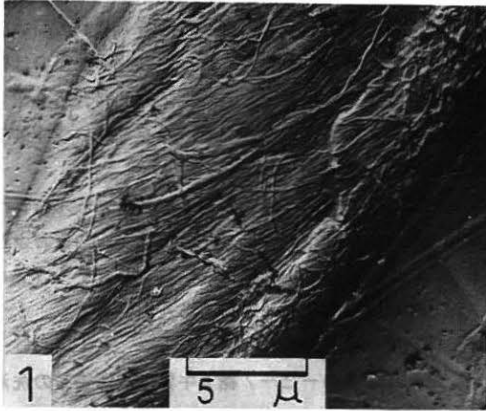


Plate 1、コーヒー汚染布の繊維表面

- (1): 汚染前の標準木綿布
- (2): コーヒー単独汚染綿布
- (3): コーヒー/糖汚染綿布
- (4): コーヒー/糖/牛乳混合汚染綿布
(ブラジルコーヒー豆使用)
- (5): コーヒー/糖/牛乳混合汚染綿布
(モカコーヒー豆使用)

Carbon-Replica, Cr-shadowing 電子顕微鏡

/糖/牛乳混合汚染布についてみると、ブラジルコーヒー豆を用いた場合には繊維表面は汚染物質によって完全に被覆され、さらに比較的大きな顆粒状物が不均一に付着している状態が認められるが、モカコーヒー豆を用いた場合には上記ブラジルコーヒー豆の場合と多少異なり、

木綿繊維特有の表面構造はほとんど消失するが、僅かながら起伏を有し、かなり小さい顆粒状物で被覆されている状態が認められる。

このように汚染布の繊維表面における汚れの付着状態はコーヒー汚染液の組成や、コーヒー豆の種類などによ

りかなりの差異が認められるが、標準的な手法により調製されたコーヒー液を用いて作製したコーヒー汚染布においては比較的均一なたん白質量を示すので、以下の実験においては主としてたん白質の多いブラジルコーヒー/糖/牛乳混合汚染布を用いた。

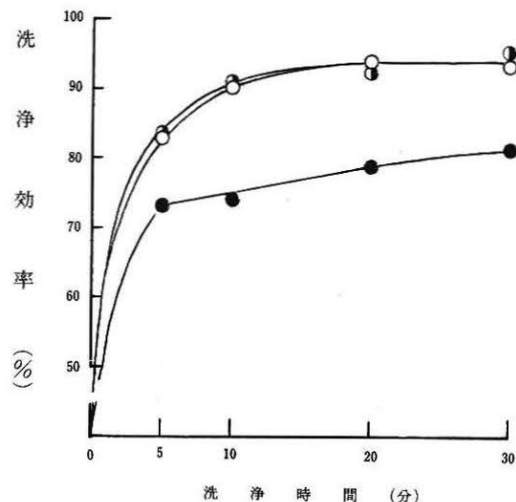
コーヒー汚染布の種類とたん白質量

汚 染 布	たん白質量*
ブラジルコーヒー単独汚染布	11.1mg/g 綿布
ブラジルコーヒー/糖汚染布	11.3mg 〃
ブラジルコーヒー/糖/牛乳混合汚染布	21.8mg 〃
モカコーヒー/糖/牛乳混合汚染布	16.3mg 〃

※ 牛乳カゼイン換算値

II コーヒー汚染布に付着するたん白質の蒸留水洗浄について

コーヒー単独汚染布、コーヒー/糖汚染布およびコーヒー/糖/牛乳混合汚染布などの3種類の汚染布を用い、蒸留水により規定条件下で洗浄し、水に対するコーヒーたん白質ならびに牛乳たん白質の洗浄効率を比較すると、



○: コーヒー単独汚染布

◐: コーヒー/糖汚染布

●: コーヒー/糖/牛乳混合汚染布

ブラジルコーヒー豆使用

洗浄条件: $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 30分間

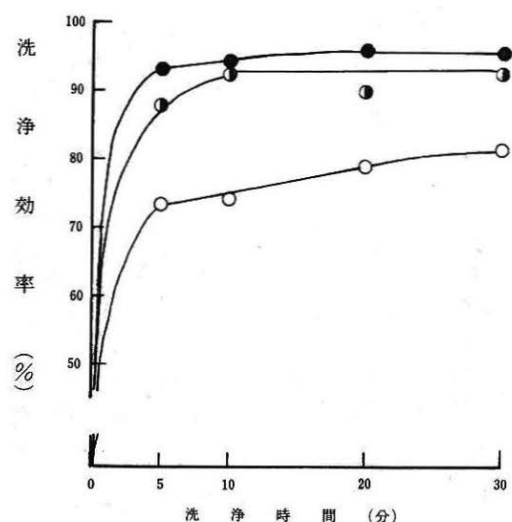
図-1、各種コーヒー汚染布の洗浄
(蒸留水洗浄)

図-1のごとく、コーヒー単独汚染布およびコーヒー/糖汚染布では5~10分間の洗浄時間でいずれも高い洗浄効率を示し、その差もほとんどなく20分間前後ではほぼ一定の値に達するが、コーヒー/糖/牛乳混合汚染布では上記2種類の汚染布とは異なり、かなり低い洗浄効率を示す傾向が認められる。

このように汚染布に付着するコーヒー豆たん白質汚れは水で洗浄されやすいが、コーヒー豆たん白質および牛乳たん白質などの2種類のたん白質を含有するコーヒー/糖/牛乳混合汚染布では付着たん白質も多く、水に対する溶解性が低く除去しにくくなる。

III 洗剤によるコーヒー/糖/牛乳混合汚染布の洗浄について

蒸留水、モデル洗剤およびプロテアーゼを含むモデル洗剤などを用い、ブラジルコーヒー/糖/牛乳混合汚染布を規定条件下で洗浄し、汚染布に付着するたん白質汚れの洗浄効率を比較すると、図-2のごとく、蒸留水による洗浄においてはかなり低い洗浄効率を示すが、洗剤



○: 蒸留水洗浄

◐: モデル洗剤による洗浄

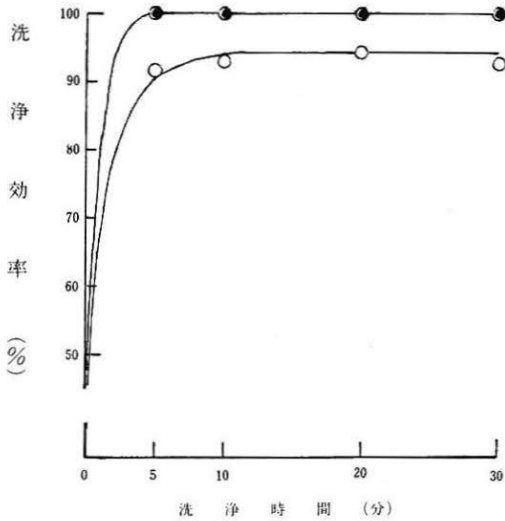
●: 酵素を含むモデル洗剤による洗浄

ブラジルコーヒー/糖/牛乳混合汚染布

酵 素: アルカリ性細菌プロテアーゼA, 10PU/ml

洗浄条件: $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 30分間

図-2、ブラジルコーヒー混合汚染布の洗浄



○：蒸留水洗浄

◐：モデル洗剤による洗浄

●：酵素を含むモデル洗剤による洗浄

モカコーヒー/糖/牛乳混合汚染布使用

酵 素：アルカリ性細菌プロテアーゼA, 10PU/ml

洗浄条件：40±2℃, 30分間

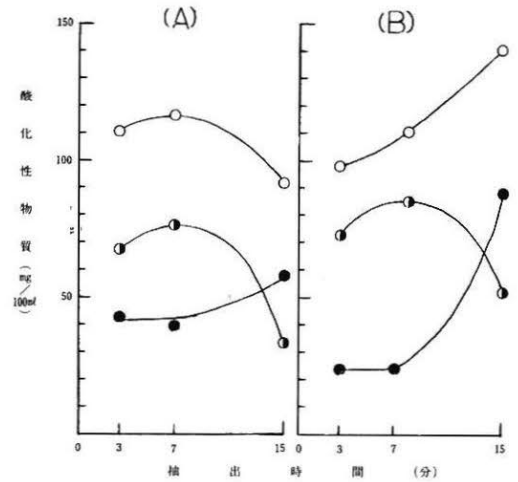
図-3、モカコーヒー混合汚染布の洗浄

液による洗浄においてはいずれも高い洗浄効率を示し、特にプロテアーゼを含む洗剤液による洗浄では洗剤のみの洗浄に比し、さらに高い洗浄効率を示し、洗浄時間20分間前後でほぼ一定に達することが認められる。

一方同様に3種類の洗浄液を用い、モカコーヒー/糖/牛乳混合汚染布を規定条件下で洗浄し、たん白質汚れの洗浄効果についてみると、図-3のごとく、蒸留水による洗浄においては上記ブラジルコーヒー混合汚染布に比し、きわめて高い洗浄効率を示し、洗剤およびプロテアーゼを含む洗剤液による洗浄においても5分間前後の短時間洗浄でさらに高い洗浄効率を示すことが認められる。

このようにコーヒー/糖/牛乳混合汚染布の洗浄においては使用するコーヒー豆の種類によって著しく異なる洗浄効果を示す傾向が認められる。

そこでブラジルコーヒー豆およびモカコーヒー豆を用い、標準的な手法で調製したコーヒー液中のタンニン酸ならびに他の酸化性物質を過マンガン酸カリウム滴定法により定量すると、図-4のごとく、ブラジルコーヒー豆を用いるとタンニン酸、グルコシドおよびその他の酸化性物質を含む全酸化性物質は熱水抽出時間7分間前



○：全酸化性物質

◐：タンニン酸以外の酸化性物質

●：タンニン酸

A：ブラジルコーヒー豆

B：モカコーヒー豆

図-4、コーヒー中に含まれるタンニン酸ならびに他の酸化性物質

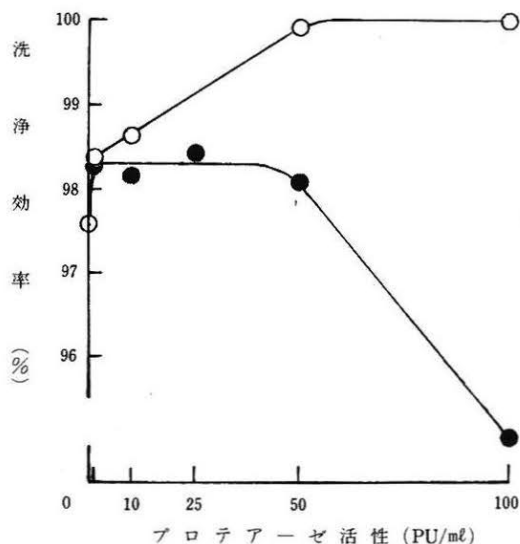
後で極大値を示し、さらに抽出時間を増すと、全酸化性物質およびタンニン酸以外の酸化性物質は大きく低下するが、タンニン酸は抽出時間3～7分間ではほぼ一定の値を示し、抽出時間7分間以上では増加する傾向が認められる。一方モカコーヒー豆を用いると、全酸化性物質は熱抽出時間を増すと急激に増大し、タンニン酸以外の酸化性物質は抽出時間7分間前後で極大値を示す。タンニン酸は抽出時間3～7分間でほぼ一定の値を示し、ブラジルコーヒー豆の場合に比しかなり少ないが、さらに抽出時間を増すと著しく増大する傾向が認められる。

したがって標準的な手法で調製されたコーヒー液（熱抽出時間7分間）においてはブラジルコーヒー液がモカコーヒー液よりも多くのタンニン酸を含有するので、上記コーヒー混合汚染布の洗浄では汚染布に付着するたん白質量の差も洗浄効果に多少の影響をおよぼすが、汚染液中に含まれるタンニン酸によるたん白質の変性が大きく基因するものと思われる。

IV 洗浄液中のプロテアーゼ活性がコーヒー/糖/牛乳混合汚染布の洗浄効果におよぼす影響について

Bacillus subtilisin Carlsberg および Amylosacchariticus を産生菌とする2種類のアルカリ性プロテアーゼを

用い、ブラジルコーヒー／糖／牛乳混合汚染布を規定条件下で洗浄し、洗浄液中のプロテアーゼ活性が洗浄効果におよぼす影響についてみると、図-5のごとく、プロ



○: *Bacillus Subtilisin Carlsberg* を

産生菌とするアルカリ性プロテアーゼA

●: *Bacillus Subtilisin Amylosacchariticus*

を産生菌とするアルカリ性プロテアーゼB

モデル洗剤 (0.2%) 使用

洗浄条件: $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 30分間

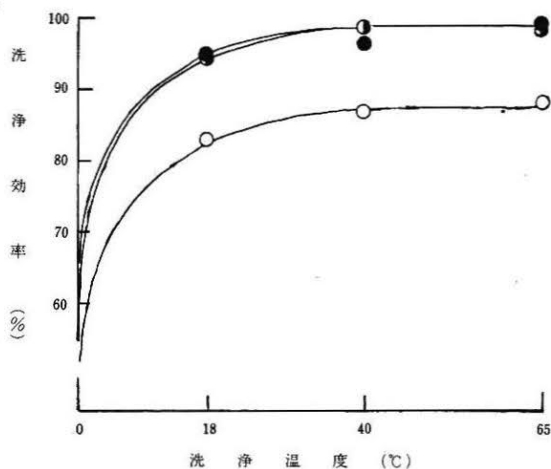
図-5、洗浄液中のプロテアーゼ活性が
コーヒー／糖／牛乳混合汚染布の
洗浄効果におよぼす影響

テアーゼの基質特異性により洗浄効率に多少の差異は認められるが、洗剤共存下の洗浄液中のプロテアーゼ活性は1単位前後の低単位でもプロテアーゼの加水分解作用と洗剤による洗浄作用とが相乗的にはたらき洗浄効率が高められる。また洗浄液中のプロテアーゼ活性を増すと、一般に洗浄効率は高められるが、プロテアーゼによっては洗剤液中で溶解度が減少し、添加量を増すと繊維に付着しすぎで除去しにくいために洗浄効率をみかけ上低下させる場合もある。

V 洗浄温度がコーヒー／糖／牛乳混合汚染布の洗浄効果におよぼす影響について

蒸留水、モデル洗剤およびプロテアーゼを含むモデル洗剤を用い、ブラジルコーヒー／糖／牛乳混合汚染布を規定条件下で洗浄し、洗浄温度が汚染布に付着するたん

白質汚れの洗浄効果におよぼす影響についてみると、図



○: 蒸留水洗浄

◐: モデル洗剤による洗浄

●: 酵素を含むモデル洗剤による洗浄

ブラジルコーヒー／糖／牛乳混合汚染布使用

酵素: アルカリ性細菌プロテアーゼA, 10 PU/ml

洗浄条件: $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 30分間

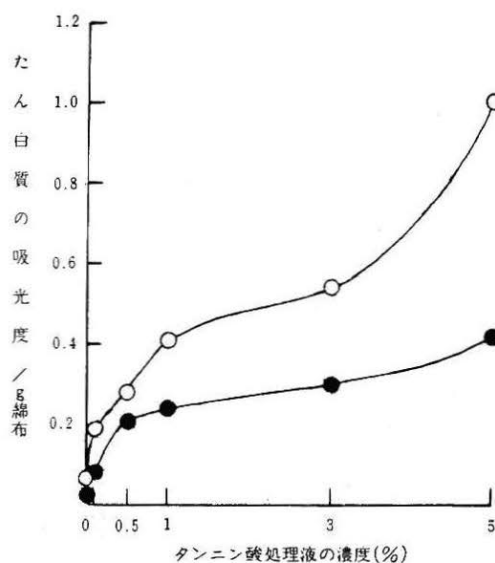
図-6、洗浄温度がブラジルコーヒー混合汚染布の
洗浄効果におよぼす影響

図-6のごとく、いずれの洗浄液においても洗浄温度が高くなるにつれて洗浄効率が増し、特に洗剤およびプロテアーゼを含む洗剤による洗浄においては洗浄温度 $40 \sim 65^\circ\text{C}$ できわめて高い洗浄効率を示すことが認められる。

VI タンニン酸による牛乳たん白質の変性が洗浄効果におよぼす影響について

まず蒸留水を用い、0.1~0.5%のタンニン酸溶液で処理した牛乳汚染布を規定条件下で洗浄し、タンニン酸処理濃度が牛乳汚染布の洗浄効果におよぼす影響についてみると、図-7のごとく、タンニン酸の処理濃度を増すと洗浄前の牛乳汚染布のたん白質量 (銅-Folin 試薬による呈色液の吸光度) は著しく多くなり、特に1%以上のタンニン酸溶液で処理した場合に急激な増加が認められる。一方洗浄後の汚染布に残存するたん白質量についてみるとタンニン酸処理濃度が増すにつれて残存するたん白質量が増大し、洗浄効果を著しく低下させることが認められる。

タンニン酸は多くのたん白質と不溶性の錯化合物を形成して著しく溶解度を減少するが、タンニン酸によって処理された牛乳汚染布の洗浄においてはタンニン酸中に含まれるたん白質も繊維に吸着するので、必ずしもタン



○：洗浄前の汚染布

●：洗浄後の汚染布

たん白質の吸光度：銅-Folin 試薬による呈色液

図-7、タンニン酸で処理した牛乳汚染布の蒸留水による洗浄効果

ニン酸によって変性された牛乳たん白質の蒸留水に対する溶解度の減少のみで洗浄効果の低下を説明し得ないが、少なくともタンニン酸処理を施すことにより除去しにくいたん白質量が増大する。

なお市販タンニン酸は五倍子タンニンで主成分はガロタンニンであり、クロロゲン酸を主成分とするコーヒータンニンとはかなり異なるが、ともにフェノールカルボン酸の水酸基をもつ加水分解性のタンニンであり、たん白質に対する反応では本質的な差異は少ないものと思われる。

つぎに牛乳汚染布に対するタンニン酸の付着量についてみると、図-8のごとく、タンニン酸の処理濃度が増すにつれて付着量も増大するが、処理濃度3%以上では急激な付着量を示す。牛乳たん白質は一般に酸を吸収しやすく、これを保持する性質を有するが、タンニン酸に対しては特に著しい親和性を有する。牛乳たん白質に対するタンニン酸の反応はタンニン酸の水酸基を介して、たん白質のアミノ基、水酸基およびアミド基などに比較的高固に水素結合や van der Waals 結合が形成されるものと考えられる。

なおタンニン酸の付着量はタンニン酸中に含まれるたん白質を銅-Folin 法によって定量し、タンニン酸量に

換算して示した (図-9)。

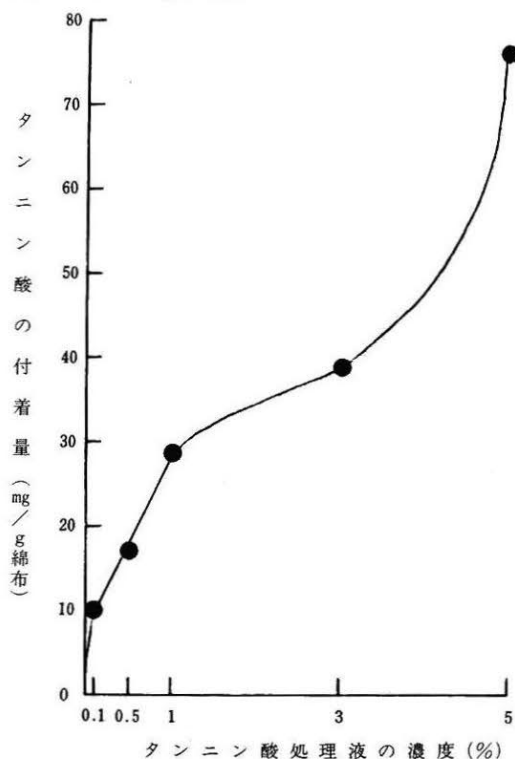
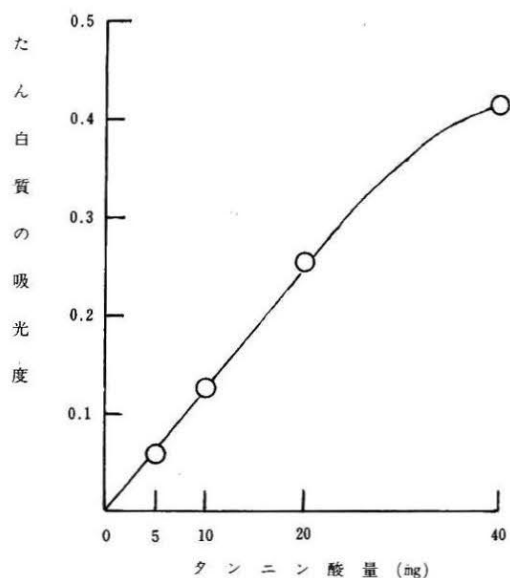


図-8、牛乳汚染布に対するタンニン酸の付着量



たん白質の吸光度：銅-Folin 試薬による呈色液

図-9、タンニン酸中に含まれるたん白質量

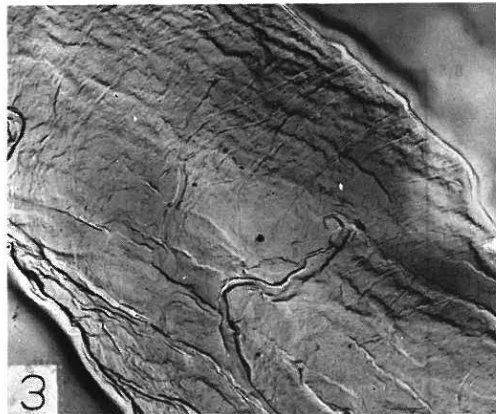
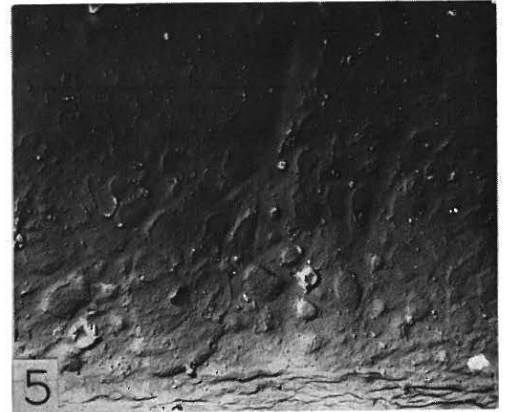
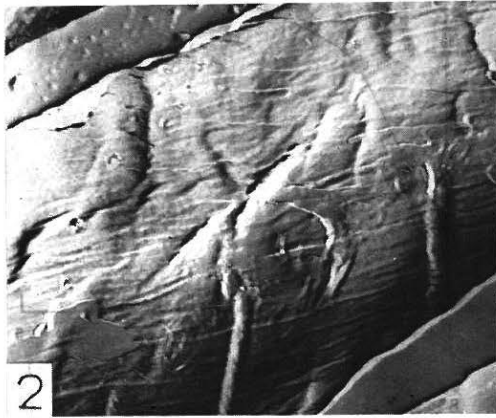
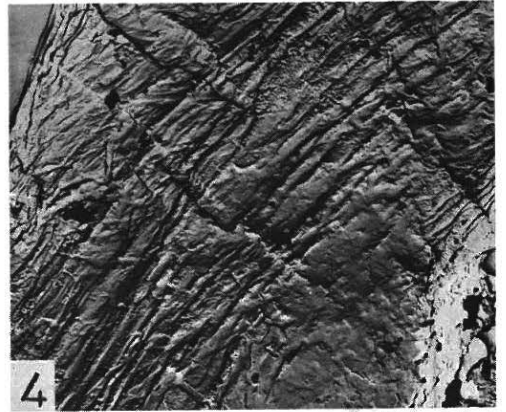
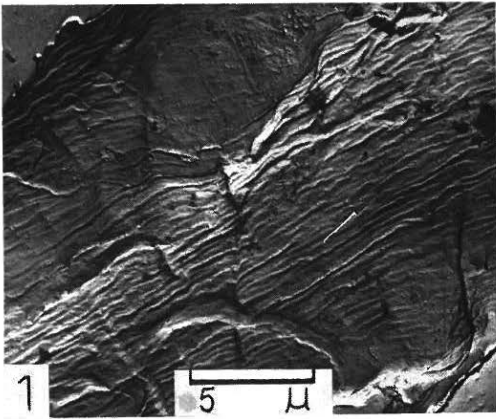


Plate 2、牛乳/タンニン酸汚染布の繊維表面構造

(2)：牛乳汚染綿布

(2)：0.1%のタンニン酸液で処理した牛乳汚染綿布

(3)：0.5% " " "

(4)：1 % " " "

(5)：3 % " " "

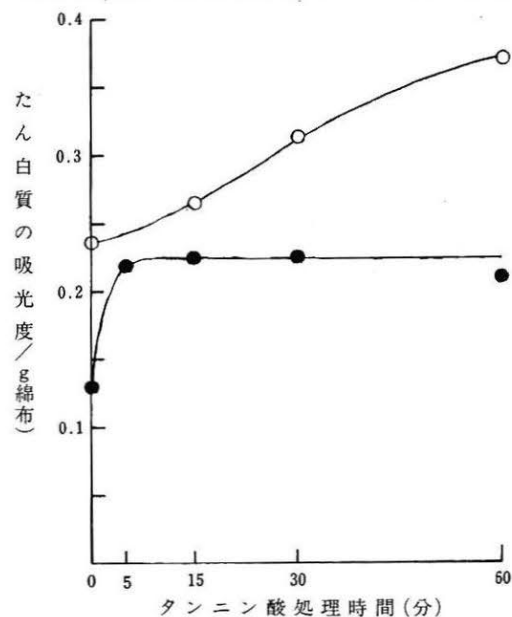
(6)：5 % " " "

Carbon-Replica, Cr-shadowing 電子顕微鏡

0.1~5%のタンニン酸溶液で処理した牛乳汚染布の繊維表面をレプリカ試料により電子顕微鏡下で観察し、タンニン酸処理に伴う繊維表面の状態の変化についてみると、Plate 2のごとく、未処理の牛乳汚染布の繊維表面では木綿繊維特有のマイクロフィブリル構造とフィブリル層構造とが消失して比較的起伏の少ない平滑なたん白質の付着状態が観察されるが、0.1~1%のタンニン酸溶液で処理した牛乳汚染布の繊維表面ではさらに平滑な被覆状態を示し、3~5%のタンニン酸溶液で処理した牛乳汚染布の繊維表面では全くフィブリル構造が消失する被覆状態が観察され、タンニン酸処理濃度が高まるにつれて、繊維表面に顆粒状の物質が不均一に分布する傾向が認められる。

そこで以下の実験ではタンニン酸処理濃度を1%と一定にした。

つぎに牛乳汚染布のタンニン酸溶液(1%と一定にした)による処理時間が蒸留水洗浄におよぼす影響についてみると、図-10のごとく、洗浄前の汚染布のたん白質量(銅-Folin 試薬による呈色液の吸光度)はタンニン酸溶液の処理時間が増すにつれてかなり増大し、一方洗浄後の汚染布に残存するたん白質量もタンニン酸処理を施す



○：洗浄前の汚染布

●：洗浄後の汚染布

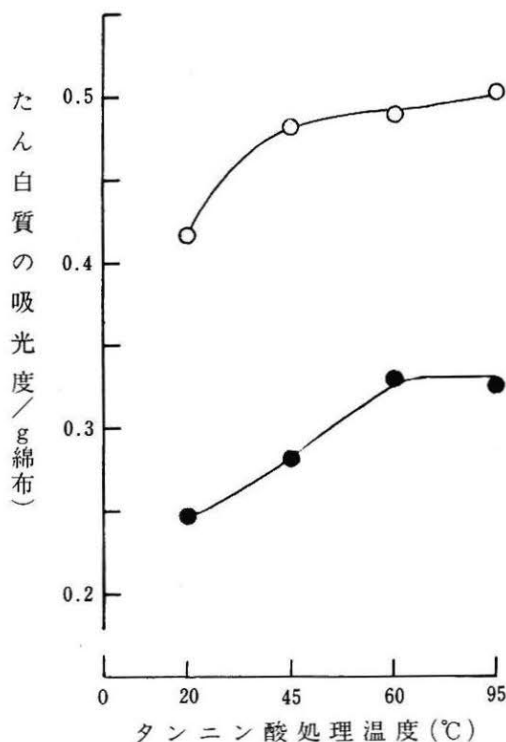
たん白質の吸光度：銅-Folin 試薬による呈色液

図-10、タンニン酸液による牛乳汚染布の処理時間が蒸留水洗浄におよぼす影響

ことにより増大するが、処理時間に伴う変化はほとんどなく短時間でほぼ一定の値を示し、タンニン酸と反応した牛乳たん白質の水に対する溶解度の減少が洗浄に大きく影響するものと思われる。

また、牛乳汚染布のタンニン酸溶液(1%と一定にした)による処理温度が蒸留水洗浄におよぼす影響についてみると、図-11のごとく、洗浄前の汚染布ではタンニン酸溶液の処理温度が高くなるにつれてたん白質量(銅-Folin 試薬による呈色液の吸光度)が除々に増大するが、洗浄後の汚染布に残存するたん白質量もタンニン酸溶液による処理温度が増すにつれて多くなり、処理温度70℃以上ではほぼ一定の値を示し、洗浄効果を著しく低下させる傾向が認められる。

このようにタンニン酸による牛乳たん白質の性状変化はタンニン酸の処理濃度、処理時間および処理温度などにより大きく左右されタンニン酸溶液の濃度が高く、処



○：洗浄前の汚染布

●：洗浄後の汚染布

たん白質の吸光度：銅-Folin 試薬による呈色液

図-11、タンニン酸液による牛乳汚染布の処理温度が蒸留水洗浄におよぼす影響

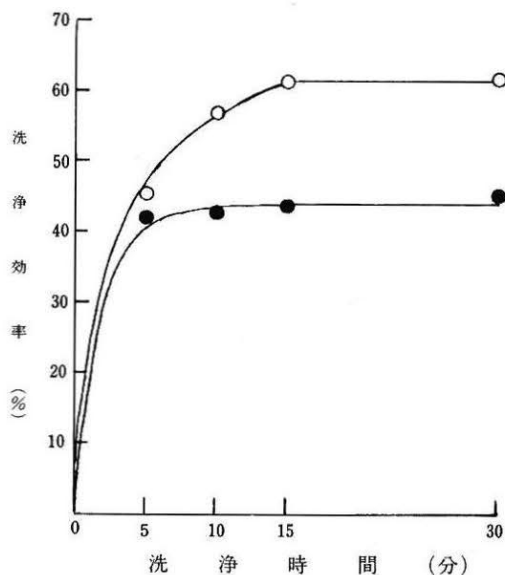
理時間が長く、処理温度が高くなるほど洗浄効果を著しく低下させる傾向が認められる。

Ⅶ 牛乳たん白質の熱変性が洗浄効果におよぼす影響について

蒸留水、モデル洗剤およびプロテアーゼを含むモデル洗剤を用い、未変性ならびに熱変性牛乳汚染布を規定条件下で洗浄し、洗浄時間が汚染布に付着するたん白質汚れの洗浄効果におよぼす影響についてみると、図-12～14のごとく、蒸留水による洗浄においては一般にかなり低い洗浄効率を示し、特に熱変性牛乳汚染布では洗浄時間10分前後で一定の値を示し、きわめて低い洗浄効率を示す傾向が認められる。

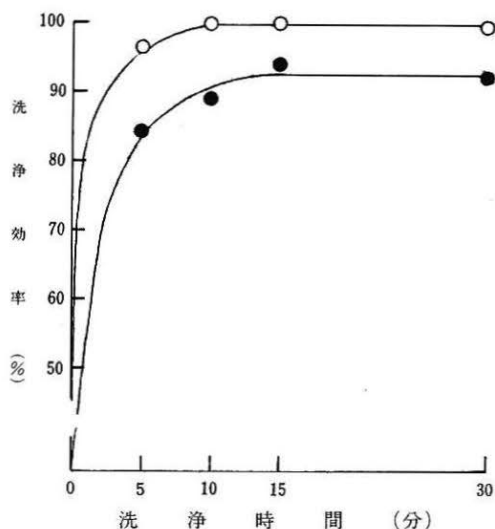
一方洗剤による洗浄についてみると未変性牛乳汚染布ではきわめて高い洗浄効率を示し、洗浄時間10分前後ではば一定の値に達するが、熱変性牛乳汚染布では未変性汚染布に比し、多少低い洗浄効率を示し、洗浄時間15分前後ではば一定の値に達することが認められる。

同様にプロテアーゼを含む洗剤による洗浄についてみると、上記洗剤のみの場合と異なり、未変性ならびに熱変性牛乳汚染布ともにいずれも5分間前後の短時間洗浄で著しく高い洗浄効率を示し、洗浄時間10～15分間で完壁な洗浄効果を示すことが認められる。



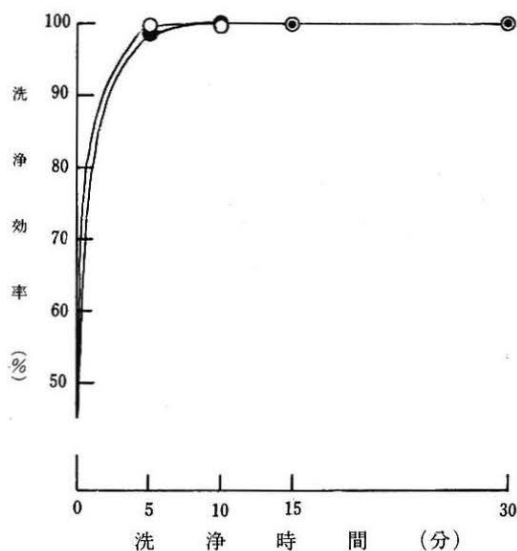
○：未変性牛乳汚染布
●：熱変性牛乳汚染布

図-12、蒸留水による未変性ならびに熱変性牛乳汚染布の洗浄



○：未変性牛乳汚染布
●：熱変性牛乳汚染布

図-13、モデル洗剤による未変性ならびに熱変性牛乳汚染布の洗浄



○：未変性牛乳汚染布
●：熱変性牛乳汚染布

アルカリ性細菌プロテアーゼA (10PU/ml) 使用

図-14、プロテアーゼを含むモデル洗剤による未変性ならびに熱変性牛乳汚染布の洗浄

以上のように熱作用によるたん白質の物理的変性はたん白質の溶解度を著しく減少し、洗浄効果を低下させる傾向が認められるので、基質特異性が広い洗剤用アルカリ性プロテアーゼ^{10 11}を洗浄に用いることがきわめて効果的と思われる。

総 括

衣類のコーヒー汚れはコーヒータンニン（クロロゲン酸を主成分とするポリフェノール類の加水分解性タンニン）と熱作用によって化学的ならびに物理的に変性されたコーヒー豆たん白質と牛乳たん白質とに糖を含むきわめて複雑なたん白質汚れとなる。

そこで本研究においてはコーヒー豆から熱抽出した標準的なコーヒー液を調製して、コーヒー／糖／牛乳混合汚染布を作製し、繊維の汚染状態を電子顕微鏡下で観察し、さらにタンニン酸による牛乳たん白質の化学的変性や、熱作用による牛乳たん白質の物理的変性などが洗浄効果におよぼす影響について検討した。

1) コーヒー汚染液の組成やコーヒー豆の種類などにより汚染布の繊維表面における汚れの付着状態にはかなりの差異が認められるが、標準的な手法により調製されたコーヒー液を用いて作製したコーヒー／糖／牛乳混合汚染布の繊維表面では一般に木綿繊維特有のフィブリル構造が汚れによって被覆されて消失し、比較的均一な汚染状態を示す傾向が認められる。

2) コーヒー汚染布の洗浄においてはコーヒー豆の種類が洗浄効果におよぼす影響が大きく特にタンニン含量の多いブラジルコーヒー（3～7分間の熱抽出：40～43mg/100ml）を用いた汚染布では低い洗浄効率を示すこ

とが認められる。

3) コーヒー汚染布の洗浄においては洗浄液中のプロテアーゼ活性が1PU/ml前後の低単位でもプロテアーゼの加水分解作用と洗剤による洗浄作用とが相乗的¹²にはたらき洗浄効果が高められ、さらに洗浄温度40～65℃できわめて高い洗浄効率を示すことが認められる。

4) タンニン酸による牛乳たん白質の性状変化はタンニン酸処理濃度（0.1～5%）、処理時間（5～60分間）および処理温度（20～95℃）などにより大きく左右され、特にタンニン酸の処理濃度を1%以上に高めると、洗浄効果を著しく低下させる傾向が認められる。

5) 熱作用による牛乳たん白質の物理的変性は洗浄効果をかなり低下させるが、基質特異性の広い洗剤用アルカリ性プロテアーゼを洗浄に用いることによりきわめて効果的である。

文 献

- 1) 岩田久敬：食品化学（養賢堂）347（1965）
- 2) 大島康義他：農芸化学会誌，28，621（1954）
- 3) 石井恭子：大阪市立大学家政学部被服専攻卒業論文，（1973）
- 4) 皆川 基他：繊維消費科学会誌，13，519（1972）
- 5) 皆川 基：大阪市立大学家政学部紀要，20，89（1972）
- 7) 皆川 基他：繊維消費科学会誌，11，263（1970）
- 8) 宮坂和雄：繊維工業試験法上巻（コロナ社）147（1953）
- 9) 皆川 基：繊維学会誌，16，507（1960）
- 10) 皆川 基：繊維消費科学会誌，11，280（1970）
- 11) 皆川 基：繊維と工業，3，6，379（1970）

Summary

Protein stains which adhere to cloth in the form of solutions eventually dry and solidify on the textile and become difficult to remove. Also, physical causes, such as, heat, friction, ultraviolet ray, ultrasonic waves, as well as chemical causes, such as, acid, alkali, organic solvents, heavy metal salts, tannin further decrease the solubility of the stains, and as a result, when the kind of textile constituting the clothes, the textile weave, and the maintenance of the form of the clothes are taken into consideration, it becomes extremely difficult to remove the stain simply by the combination of an ordinary detergent and the mechanical effect of the household washing machine.

The coffee stain of clothes is a complex protein stain consisting of a combination of coffee bean protein which had been denatured chemically and physically by tannin (polyphenols, such as, chlorogenic acid) and heat, respectively, and milk protein and sugar.

In the present study, fabrics were stained by coffee prepared by the standard technique with added sugar and milk. The soiled fabrics was observed under an electron microscope. Also, the effects of physical and chemical denaturation of protein by heat and tannin, respectively, on the washing effect was studied.

1) An electron microscopic study of coffee, sugar and milk stained fabrics revealed that the fibril structure characteristic of cotton fabrics had been covered by the stain and was not apparent, showing a comparatively even stain, however, when Brazilian coffee, which contains much tannin, was used the stain was uneven showing a granular formation.

2) The kind of coffee beans used greatly influenced the removal efficiency. Coffee stains made by Brazilian coffee which is rich in tannin (40—43mg tannin/100ml after extracting for 3-7 minutes) showed a low removal efficiency.

3) Even when the protease activation in the detergent solution was as low as 1PU/ml, the removal efficiency was increased by the additive effect of the cleansing action of the detergent. Furthermore, at a temperature range of 40° to 65°C the removal efficiency was remarkably high.

4) The denaturation of milk protein by tannin depends greatly on the concentration of the tannin solution (0.1-5%), time of exposure to tannin (5-60 min.) and the temperature of the tannin solution. When the concentration of tannin was raised to over 1% the removal efficiency was considerably lowered.

5) Although the physical denaturation of milk protein by heat decreases the removal efficiency, the use of alkaline protease, which has a wide substrate specificity, effectively removed the stain.